

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-269878

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

C08J 5/04  
B29C 45/14  
// B29K 77:00  
B29K105:12  
C08L101:00

(21)Application number : 2004-045963

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 23.02.2004

(72)Inventor : TSUCHIYA ATSUKI  
OHARA HARUO  
HONMA MASATO  
ISHIBASHI SOICHI

(30)Priority

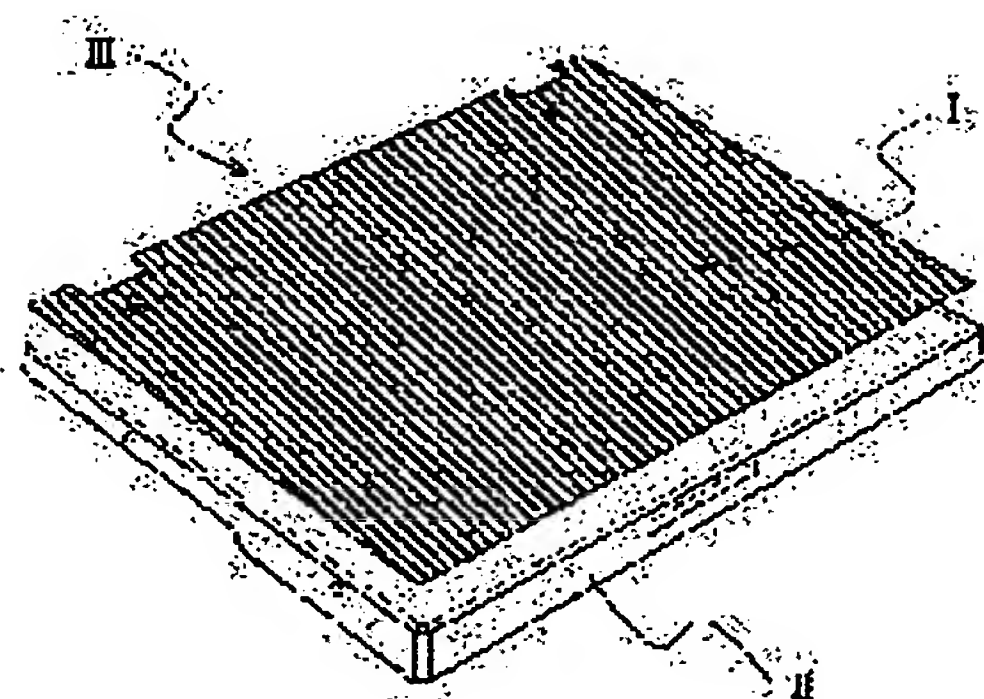
Priority number : 2003043920 Priority date : 21.02.2003 Priority country : JP

(54) FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND INTEGRALLY MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fiber-reinforced composite material (I) having excellent adhesion to a structural member (II) and physical characteristics, and to provide an integrally molded product (III) given by using the fiber-reinforced composite material.

SOLUTION: This fiber-reinforced composite material contains a reinforcing fiber and a thermosetting resin composition, wherein a film made out of a thermoplastic resin composition is formed on at least a part of a surface of the fiber-reinforced composite material, so that the film gives vertical adhesion values of  $\geq 10$  MPa at 40° C and of  $< 10$  MPa at 140° C which are given by subjecting a nylon 6 resin containing a short fiber of carbon in an amount of 30 wt% to injection molding on the film and then measuring the adhesion value in the vertical direction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-269878

(P2004-269878A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08J 5/04  
B29C 45/14  
// B29K 77:00  
B29K 105:12  
C08L 101:00

F I

C08J 5/04 CER  
C08J 5/04 CEZ  
B29C 45/14  
B29K 77:00  
B29K 105:12

テーマコード (参考)

4F072  
4F206

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-45963 (P2004-45963)  
(22) 出願日 平成16年2月23日 (2004. 2. 23)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-43920 (P2003-43920)  
(32) 優先日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 土谷 敦岐  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内  
(72) 発明者 尾原 春夫  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内  
(72) 発明者 本間 雅登  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内  
(72) 発明者 石橋 壮一  
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

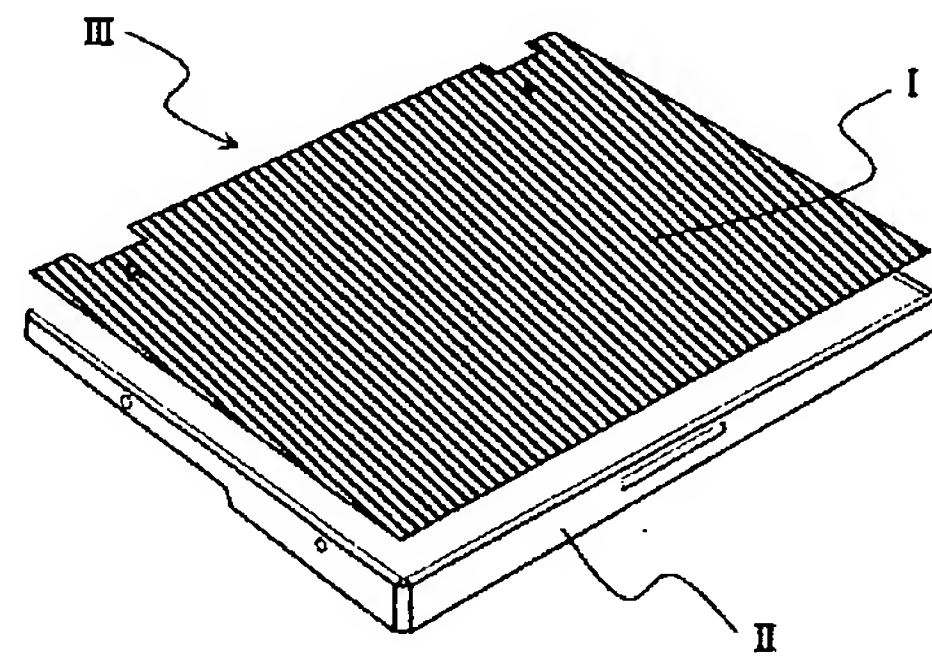
(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料およびその製造方法並びに一体化成形品

(57) 【要約】

【課題】 別の構造部材 (II) との接着性と物理的特性とに優れた繊維強化複合材料 (I) およびこの繊維強化複合材料を用いた一体化成形品 (III) を提供すること。

【解決手段】 本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる繊維強化複合材料であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ当該被膜上に炭素繊維の短繊維を30重量%含有するナイロン76樹脂を射出成形したときの垂直接着強度が、40℃において10MPa以上であり、かつ140℃において10MPa未満であることを特徴とする繊維強化複合材料である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる繊維強化複合材料であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ、当該被膜上に炭素繊維の短繊維を30重量%含有するナイロン6樹脂を射出成形したときの垂直接着強度が、40℃において10MPa以上であり、かつ140℃において10MPa未満であることを特徴とする繊維強化複合材料。

## 【請求項 2】

強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる繊維強化複合材料であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ、当該被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ $\delta$  (SP値) が9～16であることを特徴とする繊維強化複合材料。

## 【請求項 3】

前記強化繊維が炭素繊維である、請求項1または2記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 4】

前記炭素繊維のX線光電子分光法により測定される炭素繊維表面の酸素(O)と炭素(C)との原子数の比である表面酸素濃度  $\{O/C\}$  が0.05～0.3である、請求項3記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 5】

前記強化繊維の平均長さが10mm以上であって、当該長繊維群が層状に積層され配置されている、請求項1～4のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 6】

前記強化繊維の含有量が5～75体積%である、請求項1～5のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 7】

前記熱硬化性樹脂組成物を構成する熱硬化性樹脂のガラス転移温度が60℃以上である、請求項1～6のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 8】

前記熱硬化性樹脂組成物が少なくともエポキシ樹脂を含有する、請求項1～7のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 9】

前記熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度が15～300℃である、請求項1～8のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 10】

前記熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の融点が100～350℃である、請求項1～9のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、PPS系樹脂、EVA樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂の群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～10のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 12】

前記熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の重量平均分子量が2,000～200,000である、請求項1～11のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 13】

前記強化繊維のうちの少なくとも一部が、同一の繊維について前記熱硬化性樹脂組成物に埋没する部分と前記熱可塑性樹脂組成物に埋没する部分との双方を有する、請求項1～12のいずれか記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 14】

前記熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー $E_p$ と前記熱硬化性樹脂組成物の



トータル表面自由エネルギー  $E_s$  との差の絶対値 ( $|E_p - E_s|$ ) が  $10 \text{ mJ/m}^2$  以下である、請求項 1 ～ 13 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 15】

熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー  $E_p$  と前記強化繊維のトータル表面自由エネルギー  $E_f$  との差の絶対値 ( $|E_p - E_f|$ ) が  $10 \text{ mJ/m}^2$  以下である、請求項 1 ～ 14 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 16】

前記熱可塑性樹脂組成物からなる被膜の平均厚みが  $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ～ 15 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 17】

平均厚みが  $0.1 \sim 3 \text{ mm}$  である請求項 1 ～ 16 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 18】

ASTM D790 に基づく曲げ弾性率が  $20 \text{ GPa}$  以上である請求項 1 ～ 17 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 19】

アドバンテスト法にて測定される周波数  $1 \text{ GHz}$  における電波シールド性が  $30 \text{ dB}$  以上である請求項 1 ～ 18 のいずれか記載の繊維強化複合材料。

【請求項 20】

熱硬化性プリプレグ積層体の表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物を配置する積層工程と、熱硬化性樹脂の硬化反応と並行して熱可塑性樹脂組成物を溶融し被膜を形成させる加熱成形工程とを含むことを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 ～ 19 のいずれか記載の繊維強化複合材料と別の構造部材とが前記熱可塑性樹脂組成物からなる被膜を介して一体に結合されてなることを特徴とする一体化成形品。

【請求項 22】

前記「別の構造部材」が金属材料である、請求項 21 に記載の一体化成形品。

【請求項 23】

前記「別の構造部材」が請求項 1 ～ 19 のいずれか記載の繊維強化複合材料である、請求項 21 に記載の一体化成形品。

【請求項 24】

前記「別の構造部材」が熱可塑性樹脂組成物からなる成形品である、請求項 21 に記載の一体化成形品。

【請求項 25】

熱可塑性樹脂組成物からなる成形品がさらに炭素繊維を含有する、請求項 24 に記載の一体化成形品。

【請求項 26】

前記「別の構造部材」の体積固有抵抗率が  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である、請求項 21 ～ 25 のいずれか記載の一体化成形品。

【請求項 27】

電気・電子機器、OA機器、家電機器、自動車または建材の、部品、部材または筐体のいずれかに用いられる、請求項 21 ～ 26 のいずれか記載の一体化成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マトリクス樹脂が連続した強化繊維で強化された繊維強化複合材料 (FRP) およびその製造方法に関し、詳しくはこの繊維強化複合材料を用いた一体化成形品が、廃棄するときに、成形品を容易に剥離・分解ができ、再利用のための分別が極めて容易にできる繊維強化複合材料およびその製造方法を提供するものである。この繊維強化複合材料を用いた一体化成形品は電気・電子機器、OA機器、家電機器、自動車あるいは建材の、部品、部材あるいは筐体などに用いられる。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化プラスチックは、成形性、薄肉、軽量、高剛性、生産性、経済性に優れ、電気・電子機器部品、自動車機器部品、パソコン、OA機器、AV機器、携帯電話、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品などの電気・電子機器の部品や筐体に頻繁に使用されている。しかし、例えば強化繊維の長繊維群が層状に積層されて配置された形態の繊維強化プラスチック板は、特に薄肉、軽量、高剛性に優れた素材であるが、複雑形状の成形品を量産性よく容易に生産するのには不向きであった。

## 【0003】

一方、Mg合金などの金属材料も、複雑形状化が容易であるなどの利点から、パソコン、携帯電話、携帯情報端末、OA機器などの電子機器や自動車や建材などの部品、部材や筐体に用いられるようになった。しかし、全ての部品等に金属材料を採用しようとしても、Mg合金でも繊維強化プラスチックよりも比重が大きく十分な軽量化効果が得られない、またコスト高になるなどの問題があった。

## 【0004】

そこで、繊維強化プラスチック板などの複合材料を、金属部材や他の射出成型品等と一体的に接合させる技術が求められている。このような異なる材質からなる部材同士を一体化させた成形品は、接合部における接着性がその機能上極めて重要な問題となる。

## 【0005】

一体化方法としては、接着剤を使用したものが従来より一般に採用されていた。

## 【0006】

例えば、特許文献1には、金属フレームと射出成形したリブをエポキシ樹脂系の塗料で接着した電子機器筐体が開示されている。

## 【0007】

しかし、特許文献1の接着剤を用いる方法では、接着剤の準備工程や塗布工程を必要とするため、生産コストの低減が難しく、また、接着強度の信頼性に十分な満足が得られていないのが現状である。さらに、一体化成形品の廃棄に際しても、異なる材料ごとの分別が困難であり、仮に分離できたとしても、残存する接着剤のコンタミネーションにより再利用が困難となるという問題があった。

【特許文献1】特開2001-298277号公報（第1頁、第4行）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、かかる従来技術の問題点を解消し、他の部材との接着性と力学特性とに優れた繊維強化複合材料および一体化成形品を提供することを目的とする。また、一体化成形品の部材が使用済み後に容易に分解できて再利用可能であることをも目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

すなわち本発明は、強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる繊維強化複合材料であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ、当該被膜上に炭素繊維の単繊維を30重量%含有するナイロン6樹脂を射出成形したときの垂直接着強度が、40℃において10MPa以上であり、かつ140℃において10MPa未満であることを特徴とする繊維強化複合材料である（第1の本発明の繊維強化複合材料）。

## 【0010】

また本発明は、強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる繊維強化複合材料であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ、当該被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）が9～16であることを特徴とする繊維強化複合材料である（第2の本発明の繊維強化複合材料）。

10

20

30

40

50

## 【0011】

また本発明は、熱硬化性プリプレグ積層体の表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物を配置する積層工程と、熱硬化性樹脂の硬化反応と並行して熱可塑性樹脂組成物を溶融し被膜を形成させる加熱成形工程とを含むことを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法である。

## 【0012】

また本発明は、本発明の繊維強化複合材料と別の構造部材とが一体に結合されてなることを特徴とする一体化成形品である。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の繊維強化複合材料は、他の部材と容易に一体化でき、かつ、接合される部材間の優れた接着強度を有する。

## 【0014】

また本発明の一体化成形品は、力学特性、軽量性に優れ、かつ、廃棄時には容易に解体ができる。さらに、優れた電磁波シールド性の他、薄型、軽量、高剛性を有しており、パソコン、ディスプレイや携帯情報端末などの電気・電子機器の筐体や自動車や建材の部品、部材、筐体として好適である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含んでなる。

## 【0016】

強化繊維としては例えば、アルミニウム、黄銅、ステンレスなどの金属繊維や、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系、リグニン系、ピッチ系の炭素繊維や、黒鉛繊維や、ガラスなどの絶縁性繊維や、アラミド、PBO、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリエチレンなどの有機繊維や、シリコンカーバイド、シリコンナイトライドなどの無機繊維が挙げられる。また、これらの繊維に表面処理が施されているものであっても良い。表面処理としては、導電体として金属の被着処理のほかに、カップリング剤による処理、サイジング剤による処理、添加剤の付着処理などがある。また、これらの強化繊維は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

## 【0017】

中でも、比強度、比剛性、軽量性や導電性のバランスの観点から炭素繊維、とりわけ安価なコストを実現できる点でポリアクリロニトリル系炭素繊維が好適に用いられる。

## 【0018】

また炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定されるその繊維表面の酸素(O)と炭素(C)の原子数の比である表面酸素濃度  $\{O/C\}$  が0.05~0.3であるものが好ましく、より好ましくは0.06~0.25、さらに好ましくは0.07~0.2である。表面酸素濃度  $\{O/C\}$  が0.05以上であることにより、炭素繊維表面の極性官能基量を確保し、熱可塑性樹脂組成物との親和性が高くなり強固な接着を得ることができる。また0.3以下であることにより、酸化による炭素繊維自体の強度の低下が少ない。

## 【0019】

また、強化繊維の形態としては、平均長さが10mm以上のものが層状に積層され配置されているものが、強化繊維の補強効果を効率的に発現するうえで好ましい。強化繊維の層の形態としては、クロスや、フィラメント、ブレード、フィラメント束、紡績糸等を一方向にひきそろえた形態を好適に使用できる。一方向にひきそろえた形態の層を積層する場合には、その方向を層ごとにずらしながら積層することが積層体の強度の異方性を小さくする上で好ましい。また、これらの層の形態は、1種類を単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

## 【0020】

本発明の繊維強化複合材料に対する強化繊維の割合としては、成形性、力学特性と電磁波シールド性の観点から5~75体積%が好ましく、10~65体積%がより好ましい。



## 【0021】

熱硬化性樹脂を構成する熱硬化性樹脂としては、ガラス転移温度が60℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、100℃以上であることがさらに好ましい。一体化した成形品はその機能が主に発熱体を収納する筐体であることから、通常40℃近辺がその使用環境であり、ガラス転移温度を60℃以上とすることで、力学特性に優れた繊維強化複合材料とすることができる。

## 【0022】

熱硬化性樹脂としては例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール（レゾール型）、ユリア・メラミン、ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、あるいは2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することができる。中でも、少なくともエポキシ樹脂を含有するものが、繊維強化複合材料の力学特性の観点から好ましい。

## 【0023】

また、耐衝撃性向上のために、熱硬化性樹脂組成物中にエラストマーあるいはゴム成分を添加してもよい。

## 【0024】

本発明の繊維強化複合材料は、その表面の少なくとも一部に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成されてなることが重要である。当該被膜により、他の部材に対する優れた接着性を得ることができる。

## 【0025】

また、第2の本発明の繊維強化複合材料は、被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）が9～16であることが重要であり、好ましくは10～15、より好ましくは11～14である。上記範囲内とすることにより、熱可塑性樹脂の分子鎖の凝集力が大きく、熱可塑性樹脂組成物自体が容易には破壊しにくくなり、さらに強化繊維との親和性が高まることで強固な接着力を発現することができる。

## 【0026】

かかる溶解度パラメータ $\delta$ を達成しうる熱可塑性樹脂としては例えば、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、芳香環などの炭化水素骨格よりも極性の高い結合、官能基あるいは構造を持つものを挙げることができる。かかる熱可塑性樹脂組成物として、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、水酸基等を含むものとしては例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、EVA樹脂等が挙げられる。芳香環を含むものとしてはスチレン系樹脂やPPS系樹脂等が挙げられる。前記樹脂は、単体での使用だけでなく、これらの共重合体、変性体、およびこれらの少なくとも2種類をブレンドした樹脂等などでもよい。

## 【0027】

また、被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の重量平均分子量としては、2,000～200,000が好ましく、5,000～150,000がより好ましく、10,000～100,000が更に好ましい。上記範囲内とすることにより、分子間力や分子鎖の絡み合いが多くなり、熱可塑性樹脂自体の強度が大きくなるため、容易に熱可塑性樹脂自体が破壊しにくくなり、さらに熱可塑性樹脂が溶融時に強化繊維へ含浸しやすくなり、強固な接着力を発現することができる。

## 【0028】

また、被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度としては、15～300℃が好ましく、より好ましくは40～250℃、さらに好ましくは80～200℃である。ガラス転移温度が上記温度範囲内であれば、通常の使用温度である室温付近では熱可塑性樹脂組成物がゴム状態になりやすく、強固な接着性を発現し、高温においてはゴム状態となり接着強度を低くすることができる。

## 【0029】

また、被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の融点としては、成形品の実用性から100℃以上が好ましく、また、熱硬化性樹脂を硬化させる温度において溶融していることが好ましいので350℃以下が好ましい。より好ましくは100℃～250℃



、さらに好ましくは150～220℃である。

【0030】

また、強化繊維のうちの少なくとも一部が、同一繊維について熱硬化性樹脂組成物に埋没する部分と被膜の熱可塑性樹脂組成物に埋没する部分との双方を有していることが好ましい。同一の繊維が熱可塑性樹脂組成物と熱可塑性樹脂組成物との両層に埋没し、いわば串刺しの効果により接着界面が補強され、強固な接着を得ることができる。

【0031】

接着界面近傍の様子は、光学顕微鏡、SEMあるいはTEMにより観察することが可能である。観察にあたり、目視による区別を容易にするために、樹脂を染色するなどしてもよい。

10

【0032】

また本発明の繊維強化複合材料は、熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー $E_p$ と前記熱硬化性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー $E_s$ との差の絶対値 $|E_p - E_s|$ が $10\text{ mJ/m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $7\text{ mJ/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ mJ/m}^2$ 以下である。接着する両者のトータル表面自由エネルギーが近いということは、互いの親和性が高いということになり、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以下とすることで、熱可塑性樹脂組成物が熱硬化性樹脂組成物から剥離してしまうのを防ぐことができる。

【0033】

また本発明の繊維強化複合材料は、熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー $E_p$ と前記強化繊維のトータル表面自由エネルギー $E_f$ との差の絶対値 $|E_p - E_f|$ が $10\text{ mJ/m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $7\text{ mJ/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ mJ/m}^2$ 以下である。 $10\text{ mJ/m}^2$ 以下とすることで、熱可塑性樹脂組成物が強化繊維から剥離してしまうのを防ぐことができる。

20

【0034】

被膜の熱可塑性樹脂組成物には、用途等に応じて充填剤や添加剤が含まれていてもよい。充填剤あるいは添加剤としては、無機充填剤、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、発泡剤、カップリング剤などがある。

【0035】

特に、難燃性が要求される用途向けに難燃剤の添加や、導電性が要求される用途向けに導電性付与剤の添加が好ましく採用される。難燃剤としては例えば、ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、窒素化合物、シリコン化合物、フッ素化合物、フェノール化合物、金属水酸化物などの難燃剤を使用することができる。中でも、環境負荷を抑えるという観点から、ポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、赤リンなどのリン化合物が、好ましく使用できる。導電性付与剤としては例えば、カーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ等を採用することができる。

30

【0036】

被膜の平均厚みとしては、 $0.1 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。被膜の平均厚みが上記範囲内であれば、強固な接着を得るのに十分である。被膜の平均厚みは、被膜の断面を光学顕微鏡、SEMあるいはTEMにて観察することにより測定できる。

40

【0037】

第1の本発明の繊維強化複合材料は、被膜上に炭素繊維の単繊維を30重量%含有するナイロン6樹脂を射出成型したときの垂直接着強度が、40℃において10MPa以上であり、かつ140℃において10MPa未満であることが重要である。例えば、本発明の一体化成形品の主な用途の一つとして、発熱体を収納する筐体では、通常40℃近辺がその使用環境であるから、その環境での使用に耐える接着強度として10MPa以上を確保

50

することが重要であり、好ましくは13MPa以上、より好ましくは18MPa以上である。一方、通常の使用環境よりも高い温度として140℃における接着強度が10MPa未満、好ましくは8MPa以下、より好ましくは6MPa以下とすることにより、一体化成形品の使用済時に予熱することで異なる部材同士を容易に分別して回収・再利用することができる。通常の大気雰囲気下（常圧、50%RH）における熱硬化性樹脂のガラス転移温度は、およそ130～150℃であって、それ以上の温度においては一般的に使用しないので、その温度領域において接着強度を下げ、繊維強化複合材料と他の成形品が分解しやすくしたことが本発明の大きな特徴である。また、本発明の繊維強化複合材料と接着させる他の部材としての標準材料として、炭素繊維の短繊維を30重量%含有するナイロン6樹脂を採用する。その更なる詳細は、実施例にて後述する。

10

#### 【0038】

本発明の繊維強化複合材料は、その主な用途の一つが例えば電磁波シールド成形品としての電気・電子機器の筐体であるので、その形状に適合させるため、少なくとも1つの略平面部を有していることが好ましく、さらには繊維強化複合材料の最大面積を持つ面の50%以上が略平面を形成していることがより好ましい。用途として電気、電子機器の筐体を想定した場合は、薄肉・軽量性の観点から、積層体の平均厚みは0.1～3mmであることが好ましく、0.3～2mmであることがより好ましく、0.4～1.6mmであることがさらに好ましく、0.5～1.2mmであることがとりわけ好ましい。ここで、積層体の平均厚みは、上記略平面部における均等に分布した少なくとも5点の測定値の平均値である。なお、平均厚みの測定に当たっては、リブ部、ヒンジ部、凸凹部など意図的に形状を付与した部位は除くものとする。

20

#### 【0039】

また、本発明の繊維強化複合材料は、電気・電子機器の筐体としての用途を想定すると、成形品の破損、撓み、変形から実装する部材を保護するという観点から、ASTM D790に基づく曲げ弾性率が20GPa以上であることが好ましく、より好ましくは30GPa以上である。繊維強化複合材料が面内に曲げ弾性率の異方性を有するときは、その最小値を取り評価する。測定方法の更なる詳細は、実施例にて後述する。

#### 【0040】

また、本発明の繊維強化複合材料は、アドバンテスト法にて測定される周波数1GHzにおける電波シールド性が30dB以上であることが好ましく、より好ましくは40dB以上、さらに好ましくは50dB以上である。その測定方法の更なる詳細は、実施例にて後述する。

30

#### 【0041】

次に、本発明の一体化成形品は、本発明の繊維強化複合材料と別の構造部材とが熱可塑性樹脂組成物からなる被膜を介して一体に結合されてなる。被膜を介して結合されることにより、強固な一体性を得ることができる。さらには、高温、具体的には構成要素の一部である本発明の繊維強化複合材料の被膜の熱可塑性樹脂膜の融点または軟化点以上の温度、の雰囲気下での剥離・分解性があることにより、廃棄の際にもそれぞれの部材に分離分別することが極めて容易になる。このことは廃棄した成形品を再利用するための労力を大幅に低減させることができる優れた特性である。

40

#### 【0042】

その接合面においては、接合面の50面積%以上に本発明の繊維強化複合材料の被膜を有していることが好ましく、接合面面積の70%以上がさらに好ましく、接合面の全面に接着層を有していることがとりわけ好ましい。

#### 【0043】

また、補助的に、嵌合や嵌め込みなどを併用してなることも好ましい。

#### 【0044】

当該「別の部材」としては例えば、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびこれらとの合金等の金属材料によるものでもよいし、本発明の繊維強化複合材料同士でもよいし、熱可塑性樹脂組成物からなるものでよい。

50

## 【0045】

また、強化繊維で強化された熱可塑性樹脂組成物を「別の部材」として用いると、金属材料を採用した場合には実現できない軽量性が得られるので好ましい。

## 【0046】

「別の部材」に使用される熱可塑性樹脂としては例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン (POM)、ポリアミド (PA)、ポリカーボネート (PC)、ポリメチレンメタクリレート (PMMA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、変性PPE、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリスルホン (PSU)、変性PSU、ポリエーテルスルホン、ポリケトン (PK)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリアリレート (PAR)、ポリエーテルニトリル (PEN)、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソブレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。とりわけ、耐熱性、耐薬品性の観点からはPPS樹脂が、成形品外観、寸法安定性の観点からはポリカーボネート樹脂やスチレン系樹脂が、成形品の強度、耐衝撃性の観点からはポリアミド樹脂がより好ましく用いられる。

## 【0047】

また、耐衝撃性向上のために、他のエラストマーあるいはゴム成分を添加してもよい。また、用途等に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤などが挙げられる。導電性付与剤としては、例えばカーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが例示でき、これらは電磁波シールド性をより高める目的で好ましく使用される。

## 【0048】

「別の構造部材」で使用する強化繊維の素材としては、前述の本発明の繊維強化複合材料における強化繊維と同様の思想により選定することができる。ただし「別の構造部材」を射出成型により形成する場合には、強化繊維は短繊維とし、熱可塑性樹脂組成物中に均一に分散していることが好ましい。この場合の熱可塑性樹脂と強化繊維との配合比率としては、強化繊維が炭素繊維のとき、成形性、強度、軽量性とのバランスの観点から、熱可塑性樹脂が25～95重量%、炭素繊維が5～75重量%が好ましく、より好ましくは熱可塑性樹脂が35～85重量%、炭素繊維が15～65重量%である。

## 【0049】

「別の構造部材」は、電気・電子機器の筐体としての用途を想定すると、体積固有抵抗率が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $70\Omega\cdot\text{cm}$ 以下がより好ましく、 $50\Omega\cdot\text{cm}$ 以下がさらに好ましい。

## 【0050】

本発明の一体化成型品において、本発明の繊維強化複合材料の好ましい一態様である強化繊維が層状に積層されたものは、電気・電子機器の筐体としての用途を想定すると、電磁波シールド性の観点から、本発明の繊維強化複合材料が筐体の天面の少なくとも一部を構成することが好ましく、天面の投影面積の50%以上を構成することがさらに好ましく、天面の投影面積の70%以上を構成することがとりわけ好ましい。ここで、投影面積と



は成形品の外形寸法から求めた成形品面の大きさを表す尺度である。

【0051】

本発明の一体化成形品の形状としては、曲面、リブ、ヒンジ、ボス、中空部を有していてもよい。また、成形品にはメッキ、塗装、蒸着、インサート、スタンピング、レーザー照射などによる表面加飾の処理が施されていてもよい。

【0052】

本発明の一体化成形品の用途としては例えば、パソコン、ディスプレイ、OA機器、携帯電話、携帯情報端末、ファクシミリ、コンパクトディスク、ポータブルMD、携帯用ラジオカセット、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、光学機器、オーディオ、エアコン、照明機器、娯楽用品、玩具用品、その他家電製品などの電気、電子機器の筐体及びトレイやシャーシなどの内部部材やそのケース、機構部品、パネルなどの建材用途、モーター部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、サスペンション部品、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係、排気系または吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、各種アーム、各種フレーム、各種ヒンジ、各種軸受、燃料ポンプ、ガソリンタンク、CNGタンク、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、ディストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、バッテリートレイ、ATブラケット、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング、ハンドル、ドアビーム、プロテクター、シャーシ、フレーム、アームレスト、ホーンターミナル、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ノイズシールド、ラジエーターサポート、スペアタイヤカバー、シートシェル、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、アンダーカバー、スカッフプレート、ピラートリム、プロペラシャフト、ホイール、フェンダー、フェイスチャー、バンパー、バンパービーム、ボンネット、エアロパーツ、プラットフォーム、カウルルーバー、ルーフ、インストルメントパネル、スポイラーおよび各種モジュールなどの自動車、二輪車関連部品、部材および外板やランディングギアポッド、ウィングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、エレベーター、フェイリング、リブなどの航空機関連部品、部材および外板などが挙げられる。とりわけ、本発明の一体化成型品は電磁波シールド成形品としてその優れた電磁波シールド性を生かして、電気、電子機器用の筐体や外部部材用に好適であり、さらには薄肉で広い投影面積を必要とするノート型パソコンや携帯情報端末などの筐体として好適である。

【0053】

次に、本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、熱硬化性樹脂を含むプリプレグ積層体の表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物を配置する積層工程と、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応と並行して熱可塑性樹脂組成物を溶融し被膜を形成させる加熱成形工程とを含む。すなわち、硬化前の熱硬化性樹脂組成物の表層に、熱可塑性樹脂を膜状に配置してから熱可塑性樹脂の融点以上で硬化させるのであり、これにより熱硬化性樹脂組成物と熱可塑性樹脂が良く接着した状態の本発明の繊維強化複合材料を得ることができる。

【0054】

強化繊維は、ドラムワインド等で引き揃えることができる。

【0055】

積層体の形成手段としては例えば、ハンドレイアップ成形法、スプレーアップ成形法、真空バック成形法、加圧成形法、オートクレーブ成形法、プレス成形法、トランスファー



成形法など、とりわけ、プロセス性、力学特性の観点から真空バック成形法、プレス成形法、トランスファー成形法などが好適に用いられる。

【0056】

「別の構造部材」における、熱可塑性樹脂に強化繊維を分散させる方法としては例えば、熱可塑性樹脂と強化繊維を溶融混練する公知の方法を採用できる。また「別の構造部材」の成形手段としては例えば、射出成形、押出成形およびプレス成形などが挙げられ、とりわけ射出成形が生産性が高く工業的に好適であり、かつリブ、ヒンジ、ボスを有する複雑な形状の成形品を容易に量産できることから好適に用いられる。

【0057】

本発明の繊維強化複合材料と「別の構造部材」とを一体化させる手順としては例えば、  
以下の工法1～3を例示できる。 10

【0058】

工法1：本発明の繊維強化複合材料を予め成形しておき「別の構造部材」の成形と同時に両者を一体化させる工法。例えば、本発明の繊維強化複合材料をプレス成形にて予め製造、所定のサイズに加工、後処理し、射出成形金型にインサートした後、「別の構造部材」を射出成形することで一体化させる方法。

【0059】

工法2：「別の構造部材」を予め成形しておき本発明の繊維強化複合材料の成形と同時に両者を一体化させる工法。例えば、「別の構造部材」を射出成形にて予め製造、後処理したものをプレス金型にインサートし、次いで本発明の繊維強化複合材料となるプリプレグをレイアップし、熱可塑性樹脂の融点以上の温度で真空バック成形することで一体化させる方法。 20

【0060】

工法3：予め本発明の繊維強化複合材料と「別の構造部材」とを別個に成形し、両者を一体化させる工法。例えば、プレス成形にて予め製造、所定のサイズに加工、後処理した本発明の繊維強化複合材料と、射出成形にて予め製造、後処理した「別の構造部材」とを工法2と同様にして一体化させる方法。

【0061】

本発明の繊維強化複合材料と「別の構造部材」とを接合して本発明の一体化成形品を製造する手段としては例えば、本発明の繊維強化複合材料における被膜の熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の融点以上のプロセス温度で「別の構造部材」を貼り付け、次いで冷却することにより本発明の繊維強化複合材料と「別の構造部材」とを接合することで、接着と一体化を同時に達成できる。 30

【実施例】

【0062】

以下に実施例と比較例を示す。実施例及び比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は全て重量%を意味する。

【0063】

(評価・測定方法)

(1) 垂直接着強度評価

繊維強化複合材料の目標とする接着面上に、ナイロン系樹脂をベースとする熱可塑性成形材料を射出成形にてその融点以上の温度で溶融接着させた成形品を用いて行う。以下に具体的な例を示す。

【0064】

(被接着部材の素材)

日本製鋼所(株)TEX-30 $\alpha$ 型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=32)に対して、熱可塑性樹脂として東レ(株)製ナイロン6樹脂CM1001をメインホッパーより供給し、次いでその下流のサイドホッパーより東レ(株)製チョップド炭素繊維“トレカ”TS-12(チョップド糸長6mm)を供給し、バレル温度260℃、スクリュー回転数150rpmにて十分に混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った 50

。供給は重量フィーダーにより炭素繊維の含有率が30重量%となるように調整した。熔融樹脂をダイス口（内径5mm）より吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターにて切断してペレット状の成形材料とした。得られたペレットを熱風乾燥で90℃×3hr、さらに真空下で80℃×6hrの乾燥を行い、水分率0.1%以下になるよう十分に乾燥させた。

#### 【0065】

##### （射出成形）

次に日本製鋼所（株）製J350EIII型射出成形機を用い、金型内に各実施例・比較例の繊維強化複合材料を、熱可塑性樹脂組成物からなる被膜を有する表面を射出成形材料と一体化できるように載置し、上記被接着部材の素材を280℃の温度で射出成形材料部分の厚みが3mmとなるように射出成形し、図2に示すような一体化成形品とした。

#### 【0066】

##### （引張試験）

当該一体化成形品から垂直接着強度評価サンプル（図6中b）を10mm角で切り出した。測定装置としては“インストロン”（登録商標）5565型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）製）を使用して、サンプルを治具（図6中a）で固定し、40℃と140℃との2点の温度下で、引張速度1.27mm/分にて、両者の接着面から90°方向に引っ張る引張試験を行い、その最大荷重を接着面積で割って垂直接着強度（MPa）を求めた。

試料数はn=5とした。

#### 【0067】

成形品がインストロンのチャックに把持できるものはそのままチャックに挟み引張試験を行った。把持できないものは成形体に接着剤（スリーボンド1782、株式会社スリーボンド製）を塗布し23±5℃で4時間、次いで50±5%RHで4時間放置して治具と接着させた。試験結果は接着して一体化した部分が引き剥がされる値のみを採用し、治具と成形品が引き剥がされた結果は削除した。

#### 【0068】

##### （2）ISO4587に基づく接着強度

各実施例・比較例の繊維強化複合材料から、ISO4587の規定に基づき、試験片TP1を1試料当たり2本ずつ切り出した。その形状および寸法は、ISO4587の規定に基づき、長さ（図4中TP1L）100mm、幅（図4中TP1W）25mmとした。尚、この寸法からなる試験片の切り出しが困難な場合は、同寸法を比例的に縮小した寸法にて代用してもよい。

用意された2本の試験片TP1同士を、それぞれの熱可塑性樹脂組成物の被膜が接合部になるように向かい会わせた。この接合部の長さ（図4中BPL）は12.5mmとした。熱可塑性樹脂組成物の樹脂が十分に熔融する温度（その融点よりも10℃高い温度）まで、双方の試験片TP1を加熱して、両者を50MPaの圧力で1分間接着させ、クランプしながら冷却し、両者を接合させたものを引張試験片とした。

#### 【0069】

引張試験装置としては、“インストロン”（商標）5565型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）製）を用い、試験の際の40℃と140℃との2点の温度下で、引張速度1.27mm/分にて、引張試験を行った。接合位置近傍（境界近傍）で破壊したことを確認し、その強力（単位：kN）を接合部表面積で除した値を接着強度（単位：MPa）とした。

試料数はn=5とした。

#### 【0070】

##### （3）曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して評価した。繊維強化複合材料の略平面部から、繊維強化複合材料の長手方向を基準にして、0度、45度、90度、135度の異なる角度において切り出した4本の試験片を用意した。試験片にリブ部、ヒンジ部、凹凸部などの形状が

意図的に付されている場合、試験片の厚みの測定は、この部位を除いて行われる。これらの試験片において得られる曲げ弾性率の内の最小値を、ここで云う曲げ弾性率として採用した。

#### 【0071】

##### (4) 電磁波シールド性

アドバンテスト法にて評価を行った。各実施例・比較例の繊維強化複合材料から120 mm×120 mmの平板を切出して試験片とした。評価にあたり、試験片を絶乾状態（水分率0.1%以下）とし、四辺に導電性ペースト（藤倉化成（株）製ドータイト）を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させた。

#### 【0072】

シールドボックス中に試験片をはさみこんで、スペクトラムアナライザーにて周波数1 GHzでの電波シールド性（単位：dB）を測定し、電磁波シールド性とした。電波シールド性が高いほど、電磁波シールド性に優れていることを表している。

#### 【0073】

##### (5) 体積固有電気抵抗

「別の構造部材」から幅12.7 mm×長さ65 mmの試験片を切り出し、絶乾状態（水分率0.1%以下）で測定に供した。測定は、まず、試験片の両端の断面に導電性ペースト（藤倉化成株式会社製ドータイト）を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、その両面を電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター（FLUKE社製）にて測定した。前記電気抵抗値から測定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、その値を試験片長さで除したものを体積固有電気抵抗値（単位： $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とした。

#### 【0074】

##### (6) 溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）の決定

本発明において、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）は、フェダーズ（Fedors）の方法により決定される25℃におけるポリマーの繰り返し単位の値を指す。当該方法は、R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147(1974)に記載されている。即ち、求める化合物の構造式において、原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積のデータより次式により決定される。

$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

ただし、式中、 $\Delta e_i$ および $\Delta v_i$ は、それぞれ原子または原子団の蒸発エネルギーおよびモル体積を表す。求める化合物の構造式はIR、NMR、マスペクトルなどの通常の構造分析手法を用いて決定する。

#### 【0075】

##### (7) トータル表面自由エネルギー

トータル表面自由エネルギーは、以下のように評価した。

#### 【0076】

##### (A) 熱硬化性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー（Es）

各実施例・比較例で用いた熱硬化性樹脂組成物の未硬化のもの40 gを、“テフロン（登録商標）”製容器（50×50×50 mm）に入れて150℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂硬化物とした。

#### 【0077】

このエポキシ樹脂硬化物を長さ30 mm、幅15 mmの大きさに切り出した後、表面を研磨機（リファインテック（株）社製リファイン・ポリッシャー200とオートマックスAMO-210）を使用して粒度#600のサンドペーパーで5分間、粒度#800で5分間、粒度#1000で15分間、粒度#1200で20分間、粒度#1500で30分間、それぞれ回転速度100 rpmで順に乾式研磨した。その後、研磨バフのパンクロス（リファインテック（株）社製）で研磨粒子METAPOLISH（フジミインコーポレーテッド（株）社製No.1）を水と同時に流しながら100 rpmで5分間研磨した。その後、研磨バフのスエードクロス（リファインテック（株）社製）で研磨粒子META



POLISH (フジミインコーポレーテッド (株) 社製 No. 5) を前記同様に水と同時に流しながら 100 rpm で 5 分間研磨した。

【0078】

この平板上に水、エチレングリコール、リン酸トリクレゾールの各液体を  $50 \mu\text{l}$  滴下し、各々平板上に形成される液滴を観察し、平板と液滴のなす接触角  $\theta_s$  を測定した (図 5 参照)。

【0079】

得られた接触角  $\theta_s$  をオーエンスの近似式 (各液体固有の表面張力の極性成分と非極性成分、さらに接触角  $\theta_s$  により構成させる式) に各液体の表面張力の成分とともに代入し X、Y にプロットした後、最小自乗法により直線近似したときの傾き  $a$  の自乗により熱硬化性樹脂組成物表面自由エネルギーの極性成分が求められる。

【0080】

同様にそのときの Y 切片より熱硬化性樹脂組成物の表面自由エネルギーの非極性成分が求められる。両者を加えたものを、熱硬化性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂のトータル表面自由エネルギーとした。

$$Y = a \cdot X + b$$

$$X = (\text{液体の表面張力の極性成分 (単位: } \text{mJ/m}^2) )^{1/2} / (\text{液体の表面張力の非極性成分 (単位: } \text{mJ/m}^2) )^{1/2}$$

$$Y = (1 + \cos \theta_s) \cdot (\text{液体の表面張力の極性成分 (単位: } \text{mJ/m}^2) ) / 2 \cdot (\text{液体の表面張力の非極性成分 (単位: } \text{mJ/m}^2) )^{1/2}$$

$$\text{熱硬化性樹脂組成物の表面自由エネルギーの極性成分} = a^2$$

$$\text{熱硬化性樹脂組成物の表面自由エネルギーの非極性成分} = b^2$$

$$\text{熱硬化性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー}$$

$$(E_s) = a^2 + b^2$$

各液体の表面張力の極性成分および非極性成分は、次のとおりである。

・精製水

$$\text{表面張力 } 72.8 \text{ mJ/m}^2 \text{、極性成分 } 51.0 \text{ mJ/m}^2 \text{、非極性成分 } 21.8 \text{ mJ/m}^2$$

・エチレングリコール

$$\text{表面張力 } 48.0 \text{ mJ/m}^2 \text{、極性成分 } 19.0 \text{ mJ/m}^2 \text{、非極性成分 } 29.0 \text{ mJ/m}^2$$

・リン酸トリクレゾール

$$\text{表面張力 } 40.9 \text{ mJ/m}^2 \text{、極性成分 } 1.7 \text{ mJ/m}^2 \text{、非極性成分 } 39.2 \text{ mJ/m}^2$$

(B) 熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギー ( $E_p$ )

各実施例・比較例で被膜の形成に用いた熱可塑性樹脂組成物を  $180^\circ\text{C}$  で 6 MPa の圧力をかけながら、3 分間加熱後、冷却して長さ 30 mm、幅 15 mm、厚み 2 mm の平板を作製した。

【0081】

この平板を上記 (A) と同様の条件で表面を研磨した。この平板上に水、エチレングリコール、リン酸トリクレゾールの各液体  $50 \mu\text{l}$  を滴下し、各々平板上に形成される液滴を観察し、平板と液滴のなす接触角  $\theta_p$  を測定する。

【0082】

上記 (A) と同様に、得られた接触角  $\theta_p$  をもとにオーエンスの近似式に代入して算出し、熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーとする。

【0083】

(C) 強化繊維の表面自由エネルギー ( $E_f$ )

強化繊維に炭素繊維を用いた場合について記載する。

【0084】

炭素繊維の単繊維を、精製水、エチレングリコール、リン酸トリクレゾールの各液体にお



いてウィルヘルミ法によって測定される各接触角をもとに、オーエンスの近似式を用いて算出した。

#### 【0085】

Data Physics社製DCAT11を用いて、まず炭素繊維束から1本の単繊維を取り出し、長さ $12 \pm 2$  mmに8本にカットした後、専用ホルダーFH12（表面が粘着物質でコーティングされた平板）に単繊維間隔が2～3 mmで平行に貼り付ける。その後、単繊維の先端を切り揃えてホルダーのDCAT11にセットする。測定は、各液体の入ったセルを8本の単繊維の下端に $0.2$  mm/sの速度で近づけ、単繊維の先端から5 mmまで浸漬させる。その後、 $0.2$  mm/sの速度で単繊維を引き上げる。この操作を4回以上繰り返す。液中に浸漬している時の単繊維の受ける力Fを電子天秤で測定する。この値を用いて次式で接触角 $\theta_f$ を算出する。

10

#### 【0086】

$\cos \theta_f = (8 \text{本の単繊維が受ける力 } F \text{ (単位: mN)}) / ((8 \text{ (単繊維の数)}) \times \text{単繊維の円周 (単位: m)} \times \text{液体の表面張力 (単位: mJ/m}^2\text{)})$

なお、測定は、3箇所の炭素繊維束の異なる場所から抜き出した単繊維について実施した。すなわち、一つの炭素繊維束に対して合計24本の単繊維についての接触角の平均値を求めた。

#### 【0087】

得られた接触角 $\theta_f$ をオーエンスの近似式（各液体固有の表面張力の極性成分と非極性成分、さらに接触角 $\theta_f$ により構成される式）に各液体の表面張力の成分とともに代入しX、Yにプロットした後、最小自乗法により直線近似したときの傾きaの自乗により強化繊維の表面自由エネルギーの極性成分が求められる。

20

#### 【0088】

同様にそのときのY切片より強化繊維の表面自由エネルギーの非極性成分が求められる。両者を加えたものを、強化繊維のトータル表面自由エネルギーとする。

$$Y = a \cdot X + b$$

$$X = (\text{液体の表面張力の極性成分 (単位: mJ/m}^2\text{)})^{1/2} / (\text{液体の表面張力の非極性成分 (単位: mJ/m}^2\text{)})^{1/2}$$

$$Y = (1 + \cos \theta_f) \cdot (\text{液体の表面張力の極性成分 (単位: mJ/m}^2\text{)}) / 2 \cdot (\text{液体の表面張力の非極性成分 (単位: mJ/m}^2\text{)})^{1/2}$$

30

$$\text{強化繊維の表面自由エネルギーの極性成分} = a^2$$

$$\text{強化繊維の表面自由エネルギーの非極性成分} = b^2$$

$$\text{強化繊維の表面自由エネルギー (E}_f\text{)} = a^2 + b^2$$

以上より求められる $E_s$ 、 $E_p$ 、 $E_f$ を用いてトータル表面エネルギーの差の絶対値を算出した。

#### 【0089】

(8) ガラス転移温度、融点の評価

JIS K7121に準拠して示差走査熱量測定(DSC)により、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、その測定片の吸熱ピークから、ガラス転移温度を特定した。試料の採取に当たっては、繊維強化複合材料の熱硬化樹脂層を、強化繊維群を分離せずに切り出した。

40

#### 【0090】

(9) 炭素繊維表面の{O/C}評価

X線光電子分光法による公知の技術にて評価した。

#### 【0091】

(10) 重量平均分子量評価

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる公知の技術を用いて評価した。

#### 【0092】

(11) 被膜の平均厚み評価

第7図に積層体断面の模式図を示す。積層体の断面のTEM観察写真より、熱可塑性樹脂組成物層cの表面から熱硬化性樹脂組成物の界面fまでの厚みを測定する。測定は10

50

箇所で行い、その平均値をもって、平均の被膜厚みとする。

【0093】

(実施例1)

本発明の繊維強化複合材料の製造方法の一実施例を、図3の電気・電子機器用モデル筐体の分解斜視図を用いて説明する。

【0094】

図において、繊維強化複合材料として次のものを作成した。すなわち、長さ350mm×幅300mmの炭素繊維織物（東レ（株）製トレカ織物C06343）にエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維量57体積%のプリプレグを積層し、さらにその最外面にナイロン系スパンボンド不織布シート（商品名：ダイナックLNS-0050 目付50g/m<sup>2</sup>、融点135℃、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）13.0、重量平均分子量18000 呉羽化学社（株）製）を積層した。次いで真空バッグ成形し、140℃で1時間加熱して硬化させ厚さ0.9mmの繊維強化複合材料（I）とした。この繊維強化複合材料の表面は不織布が熔融して膜状に付着しており、その膜厚は25 $\mu$ mであった。また繊維強化複合材料のカラス転移温度は130℃であった。繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は9であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は8であった。この繊維強化複合材料の垂直接着強度は、40℃雰囲気では21MPaであり、さらに140℃雰囲気では2MPaであった。

【0095】

次に日本製鋼所（株）製J350EIII型射出成形機を用い、金型内に繊維強化複合材料（I）を載置し、上記供試用熱可塑性樹脂製ペレットの項で説明した熱可塑性樹脂を使用し、図3に示す別の構造部材（II）を射出成形した。得られた一体化成形品（III）は（I）と（II）が強固に一体に接合された筐体を得られた。

【0096】

そして、この筐体の曲げ弾性率、電磁波シールド性等を上述した方法で測定したところ、曲げ弾性率は55GPa、電磁波シールド性は55dB、別の構造部材（II）である筐体立ち壁部の体積固有抵抗は4.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0097】

(実施例2)

180℃硬化型プリプレグ（一方向に配列された多数本の炭素フィラメント（東レ（株）製トレカ、 $\{O/C\} = 0.08$ ）からなる強化繊維群からなり、強化繊維群の含有量が、重量割合（Wf）で70%、体積割合（Vf）で61%のプリプレグ）を積層し、その最外層にナイロンフィルム（タイプ1401 厚み50 $\mu$ m、融点210℃、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）13.4、重量平均分子量20000、東レ合成フィルム（株）製）を用いて、プレス成形の前に、ホットプレートにて、225℃で3分間予熱して、ナイロンフィルムを熔融させた後、プレス成形機にて、6MPaの圧力をかけながら、150℃で30分間加熱して、平均の厚さ0.9mmの繊維強化複合材料（I）を得た。この繊維強化複合材料の表面はナイロンフィルムが熔融して膜状に付着しており、その膜厚は40 $\mu$ mであった。また繊維強化複合材料のカラス転移温度は180℃であった。繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は8であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は7であった。この繊維強化複合材料の垂直接着強度は、40℃雰囲気では15MPaでありさらに140℃雰囲気では8MPaであった。

【0098】

この繊維強化複合材料から実施例1と同様にして筐体を成形し、強固に一体に接合された筐体を得られた。実施例1と同様にして筐体の曲げ弾性率、電磁波シールド性を測定したところ、曲げ弾性率は54GPa、電磁波シールド性は53dB、別の構造部材（II）である筐体立ち壁部の体積固有抵抗は4.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

## 【0099】

## (実施例3)

マトリックス樹脂がエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）で、一方向に配列された多数本の炭素フィラメント（東レ（株）製トレカ、 $\{O/C\} = 0.08$ ）からなる強化繊維群からなり、強化繊維群の含有量が、重量割合（ $Wf$ ）で70%、体積割合（ $Vf$ ）で61%のプリプレグから、長さ方向を $0^\circ$ 方向として、繊維方向が $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるような長さ350mm、幅300mmに切り出したプリプレグシート5枚を準備し、繊維方向が、上から $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるように積層し、積層プリプレグシートを作製した。

## 【0100】

一方、熱可塑性樹脂組成物として、3元共重合ポリアミド樹脂（東レ（株）製、3元共重合ポリアミド樹脂CM4000、ポリアミド6/66/610、融点 $150^\circ\text{C}$ 、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）13.3、重量平均分子量20000）製の幅1,000mmの不織布を用いた。この不織布の目付は、 $30\text{ g/m}^2$ であった。この熱接着用基材から、長さ350mm、幅300mmの長方形の熱接着用基材を作成した。熱接着用基材を2枚重ね、上記積層プリプレグシートの上面に長さ方向および幅方向が一致するように積層した。

## 【0101】

次に、プレス成形を行った。プレス成形機にて、 $160^\circ\text{C}$ で5分間予熱して、熱接着用基材を溶融させた後、6MPaの圧力をかけながら、 $150^\circ\text{C}$ で30分間加熱して熱硬化性樹脂を硬化させた。硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、平均の厚み0.7mmの積層体に熱可塑性樹脂組成物層が表面に形成された繊維強化複合材料を製造した。この繊維強化複合材料のガラス転移温度は $130^\circ\text{C}$ であった。また繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は5であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は4であった。この繊維強化複合材料のISO4587に基づく接着強度は、 $40^\circ\text{C}$ 雰囲気では20MPa、 $140^\circ\text{C}$ 雰囲気では8MPaであった。さらにこの繊維強化複合材料の曲げ弾性率は25GPa、電磁波シールド性は55dBであった。

## 【0102】

得られた繊維強化複合材料についてTEMおよびSEMによる断面観察を行ったところ、熱可塑性樹脂層に、連続したフィラメントが配置されていることが分かった。つまり、繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂層と熱可塑性樹脂層に強化繊維が存在し、両樹脂の界面を補強していることが示された。

## 【0103】

## (実施例4)

マトリックス樹脂がエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）で、一方向に配列された多数本の炭素フィラメント（東レ（株）製トレカ、 $\{O/C\} = 0.08$ ）からなる強化繊維群からなり、強化繊維群の含有量が、重量割合（ $Wf$ ）で70%、体積割合（ $Vf$ ）で61%のプリプレグから、長さ方向を $0^\circ$ 方向として、繊維方向が $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるような長さ350mm、幅300mmに切り出したプリプレグシート5枚を準備し、繊維方向が、上から $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるように積層し、積層プリプレグシートを作製した。

## 【0104】

一方、熱可塑性樹脂組成物として、共重合ポリエステル樹脂（東洋紡（株）製、共重合ポリエステル樹脂バイロンGM400、融点 $143^\circ\text{C}$ 、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）10.7、重量平均分子量25000）のペレットを用い、18MPaの圧力をかけながら $200^\circ\text{C}$ で3分間プレスして目付 $80\text{ g/m}^2$ のフィルム状熱接着用基材を作製した。この熱接着用基材を長さ350mm、幅300mmの長方形に切り取り、上記積層プリプレグシートの上面に1枚、長さ方向および幅方向が一致するように積層した。



## 【0105】

次に、プレス成形を行った。プレス成形機にて、160℃で5分間予熱して、熱接着用基材を溶融させた後、6MPaの圧力をかけながら、150℃で30分間加熱して熱硬化性樹脂を硬化させた。硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、平均の厚み0.7mmの積層体に熱可塑性樹脂組成物層が表面に形成された繊維強化複合材料を製造した。この繊維強化複合材料のガラス転移温度は130℃であった。また繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は5であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は4であった。この繊維強化複合材料のISO4587に基づく接着強度は、40℃雰囲気では18MPa、140℃雰囲気では6MPaであった。さらにこの繊維強化複合材料の曲げ弾性率は25GPa、電磁波シールド性は55dBであった。

## 【0106】

得られた繊維強化複合材料についてTEMおよびSEMによる断面観察を行ったところ、熱可塑性樹脂層に、連続したフィラメントが配置されていることが分かった。つまり、繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂層と熱可塑性樹脂層に強化繊維が存在し、両樹脂の界面を補強していることが示された。

## 【0107】

(比較例1)

ナイロン系スパンボンド不織布を使用しなかった以外は全て実施例1と同様にして繊維強化複合材料(I)を得た。得られた繊維強化複合材料(I)同士を接着剤としてスリーボンド(株)製二液型アクリル系接着剤3921/3926を塗布し接着後、常温で24hr放置し接合して、強固に接着した接着強度試験片が得られた。垂直接着強度は、40℃雰囲気では25MPa、140℃では17MPaであった。

## 【0108】

また別に射出成形金型に繊維強化複合材料(I)の代わりに繊維強化複合材料(I)と同じ形状の金属製のスペーサーを載置して実施例1と同様にして別の構造部材(II)を射出成形した。得られた繊維強化複合材料(I)と別の構造部材(II)に接着剤としてスリーボンド(株)製二液型アクリル系接着剤3921/3926を塗布し接着後、常温で24hr放置し接合した結果強固に接着した筐体を得られた。実施例1と同様にして評価した結果、弾性率は56GPa、電磁波シールド性は55dB、立ち壁部の体積固有抵抗は4.0Ω・cmであった。

## 【0109】

(比較例2)

前記実施例3において、予熱することなしに、6MPaの圧力をかけながら、150℃で30分間加熱して、プレス成形を行い、硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、平均の厚み0.7mmの積層体に熱可塑性樹脂組成物が形成された繊維強化複合材料を製造した。この繊維強化複合材料のガラス転移温度は130℃であった。また繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は5であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は4であった。この繊維強化複合材料の垂直接着強度は、40℃雰囲気では1MPa、140℃雰囲気では0.4MPaであった。さらにこの繊維強化複合材料の曲げ弾性率は25GPa、電磁波シールド性は55dBであった。

## 【0110】

得られた繊維強化複合材料を、実施例3の場合と同じ要領で、TEMおよびSEMによる断面観察を行ったが、熱可塑性樹脂層には、連続したフィラメントが配置されていないことが分かった。

## 【0111】

(比較例3)



マトリックス樹脂がエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）で、一方向に配列された多数本の炭素フィラメント（東レ（株）製トレカ、 $\{O/C\} = 0.08$ ）からなる強化繊維群となり、強化繊維群の含有量が、重量割合（ $Wf$ ）で70%、体積割合（ $Vf$ ）で61%のプリプレグから、長さ方向を $0^\circ$ 方向として、繊維方向が $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるような長さ350mm、幅300mmに切り出したプリプレグシート5枚を準備し、繊維方向が、上から $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$ となるように積層し、積層プリプレグシートを作製した。

一方、熱可塑性樹脂組成物として、ポリプレピレン樹脂（三井住友ポリオレフィン（株）製、融点 $165^\circ\text{C}$ 、溶解度パラメータ $\delta$ （SP値）8.3）のペレットを用い、18MPaの圧力をかけながら $200^\circ\text{C}$ で3分間プレスして目付 $80\text{g}/\text{m}^2$ のフィルム状熱接着用基材を作製した。この熱接着用基材を長さ350mm、幅300mmの長方形に切り取り、上記積層プリプレグシートの上面に1枚、長さ方向および幅方向が一致するように積層した。

#### 【0112】

次に、プレス成形を行った。プレス成形機にて、 $180^\circ\text{C}$ で5分間予熱して、熱接着用基材を熔融させた後、6MPaの圧力をかけながら、 $150^\circ\text{C}$ で30分間加熱して熱硬化性樹脂を硬化させた。硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、平均の厚み0.7mmの積層体に熱可塑性樹脂組成物が形成された繊維強化複合材料を製造した。この繊維強化複合材料のガラス転移温度は $130^\circ\text{C}$ であった。また繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂組成物と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は7であった。また繊維強化複合材料の強化繊維と被膜状の熱可塑性樹脂組成物のトータル表面自由エネルギーの差の絶対値は7であった。この繊維強化複合材料の垂直接着強度は、 $40^\circ\text{C}$ 雰囲気では1.5MPa、 $140^\circ\text{C}$ 雰囲気では1MPaであった。さらにこの繊維強化複合材料の曲げ弾性率は25GPa、電磁波シールド性は55dBであった。

#### 【0113】

得られた繊維強化複合材料についてTEMおよびSEMによる断面観察を行ったところ、熱可塑性樹脂層に、連続したフィラメントが配置されていることが分かった。つまり、繊維強化複合材料の熱硬化性樹脂層と熱可塑性樹脂層に強化繊維が存在し、両樹脂の界面を補強していることが示された。

#### 【0114】

実施例1～4および比較例1～3より以下のことが明らかになった。

#### 【0115】

実施例1～4の一体化成形品は、繊維強化複合材料が強固に接着し、室温における接着強度の値も優れている。また、 $140^\circ\text{C}$ 雰囲気ではその接着強度が大幅にダウンし、剥離分解しやすくなり、熱硬化性樹脂組成物と熱可塑性樹脂組成物が各々分別しやすく再利用性に優れていることが明らかである。比較例1のアクリル系接着剤で接着させた筐体は $40^\circ\text{C}$ での接着強度には優れているが、 $140^\circ\text{C}$ でもなお接着強度が高く、各々の樹脂組成物に分解が困難であり分別して再利用が容易でない。

#### 【0116】

実施例3、4の繊維強化複合材料は、二つの繊維強化複合材料が強固に接着し、接着強度の値も優れている。比較例2、3の繊維強化複合材料は、二つの繊維強化複合材料の接着が弱く、接着強度の値も低い。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0117】

【図1】本発明の一体化成形品（III）を電磁波シールド成形品である電子機器筐体とした一実施例の斜視図である。

【図2】本発明の垂直接着強度評価に用いる成形品の斜視図である。

【図3】本発明の電磁波シールド成形品（III）を電気・電子機器のモデル筐体とした一実施例の製造工程を説明するための分解斜視図である。

【図4】本発明の繊維強化複合材料のISO4587に基づく接着強度評価試験片形状で

ある。

【図5】 平板と溶媒のなす接触角  $\theta$  を図示したものである。

【図6】 本発明の繊維強化複合材料の垂直接着強度評価装置の模式図である。

【図7】 本発明の繊維強化複合材料の被膜の平均厚みを模式的に図示したものである。

【符号の説明】

【0118】

I：電磁波シールド成形品を構成する繊維強化複合材料（I）

II：電磁波シールド成形品を構成する別の構造部材（II）

III：電磁波シールド一体化成形品（III）

TP1：試験片

10

TP1L：試験片TP1の長さ

TP1W：試験片TP1の幅

BP：試験片の接合部

BPL：試験片の接合部の長さ

a：引張治具

b：一体化成形品

c：熱可塑性樹脂組成物

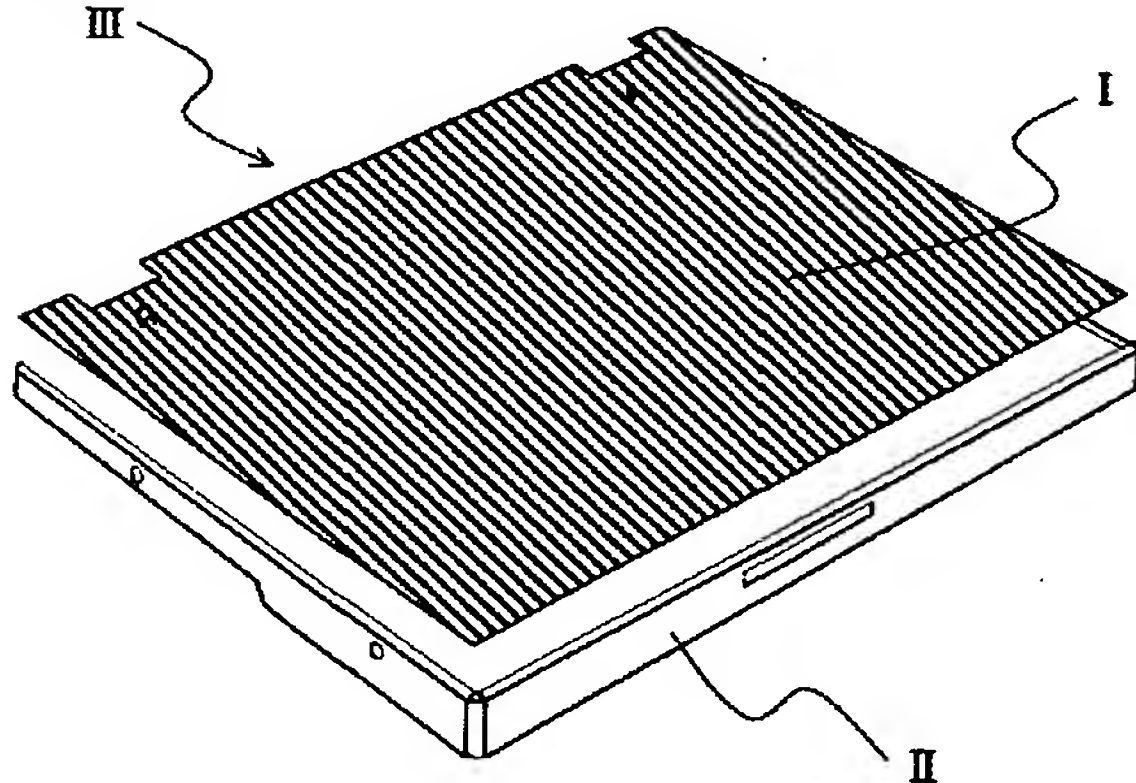
d：強化繊維

e：熱硬化性樹脂組成物

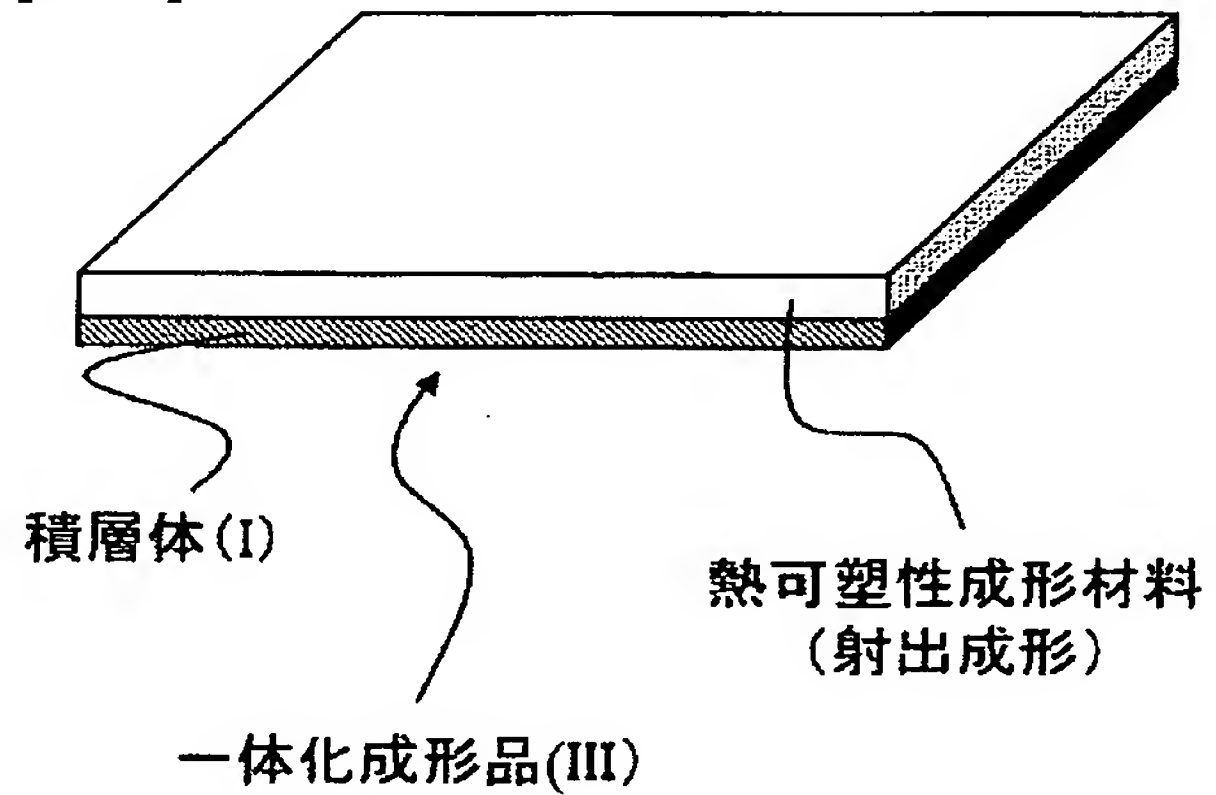
f：熱可塑性樹脂組成物と熱硬化性樹脂組成物との界面

20

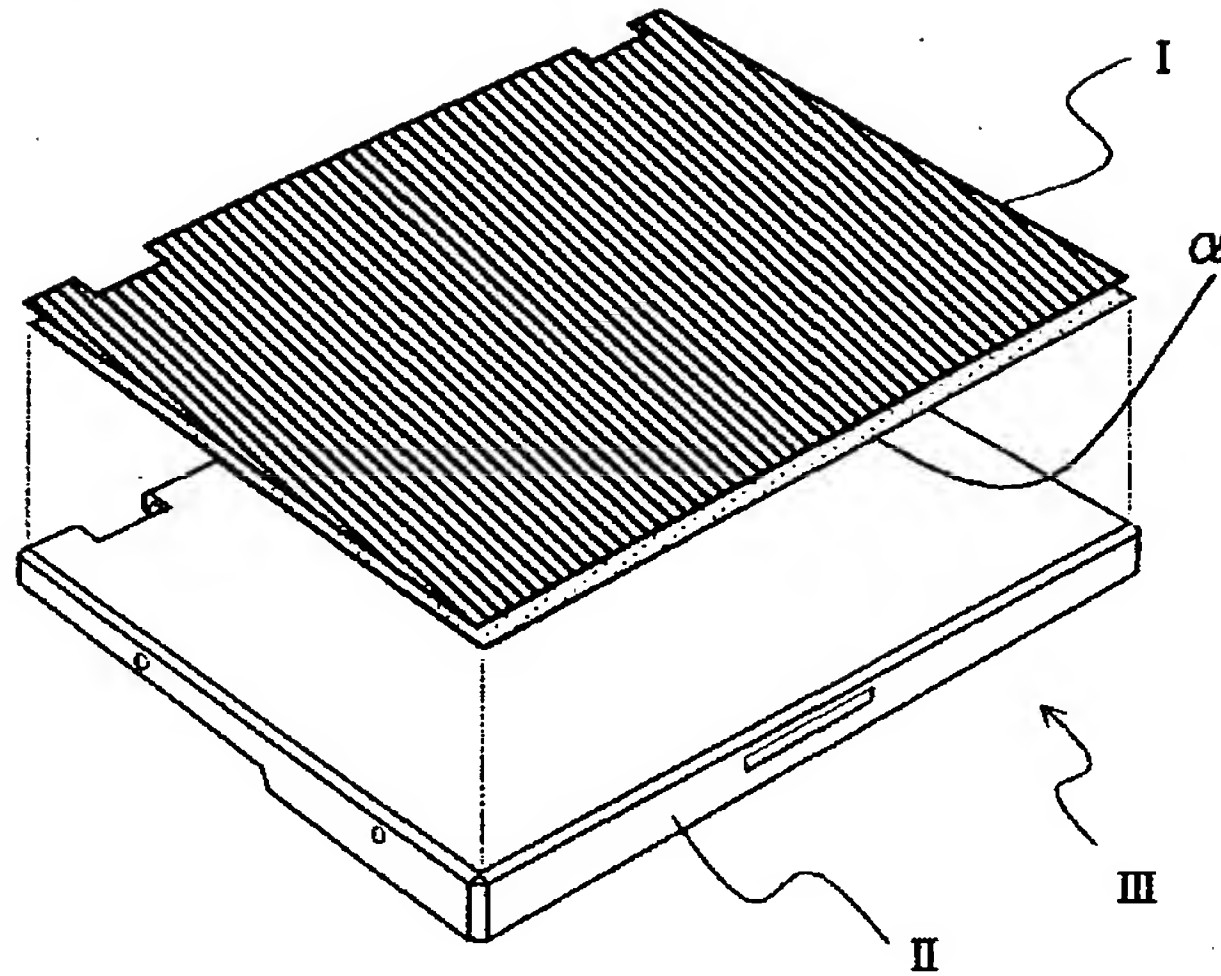
【図1】



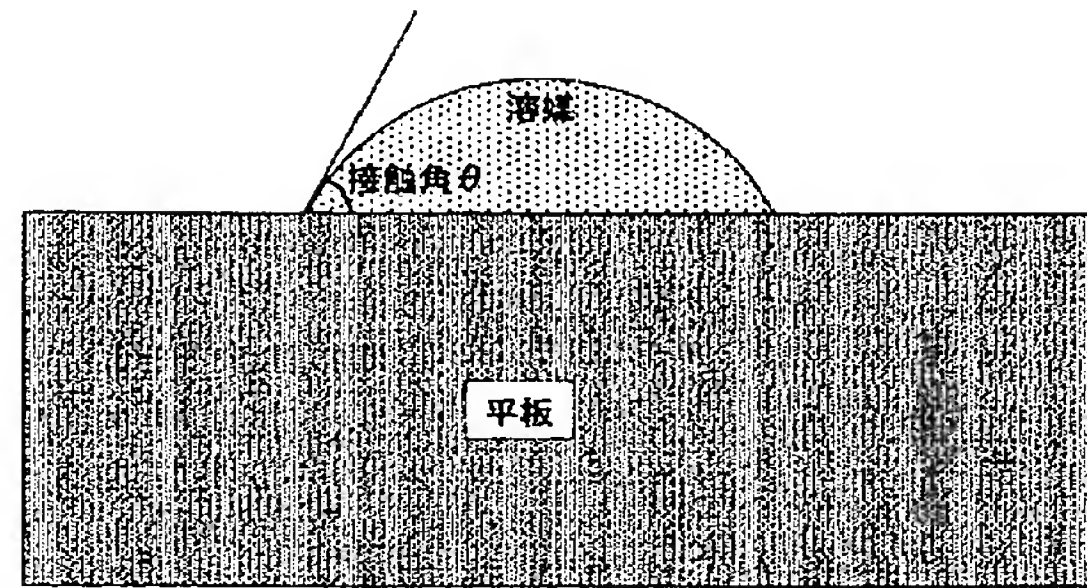
【図2】



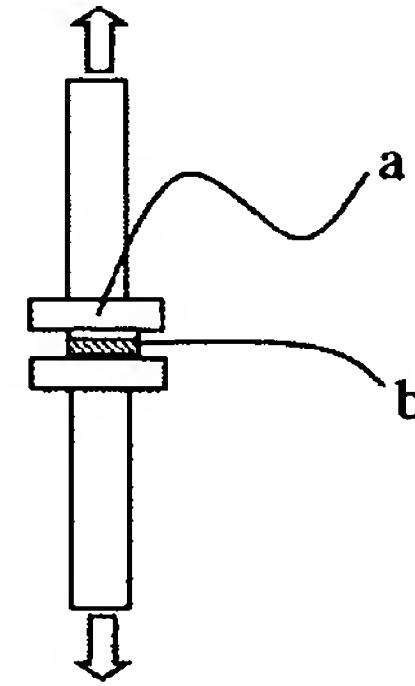
【図 3】



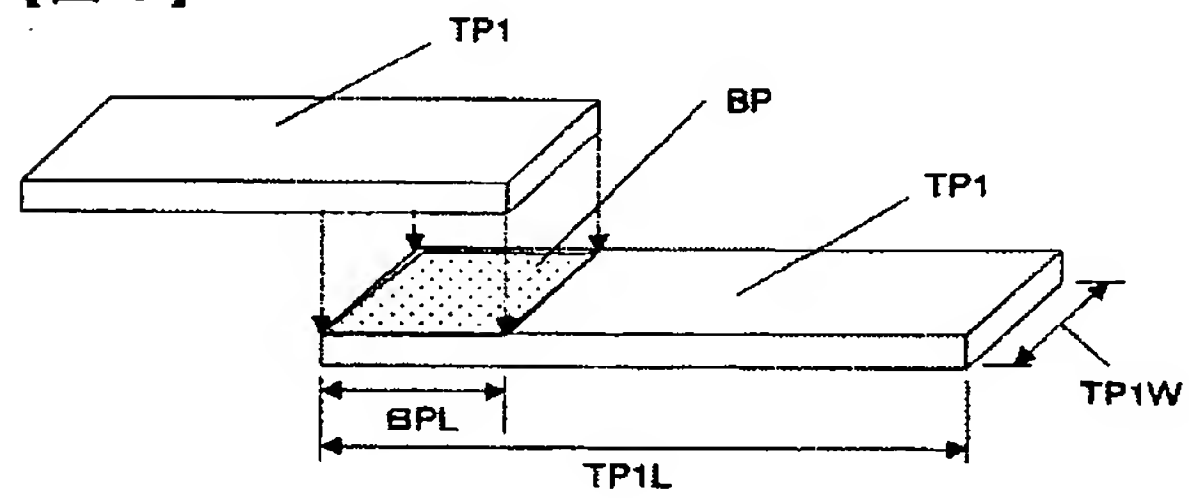
【図 5】



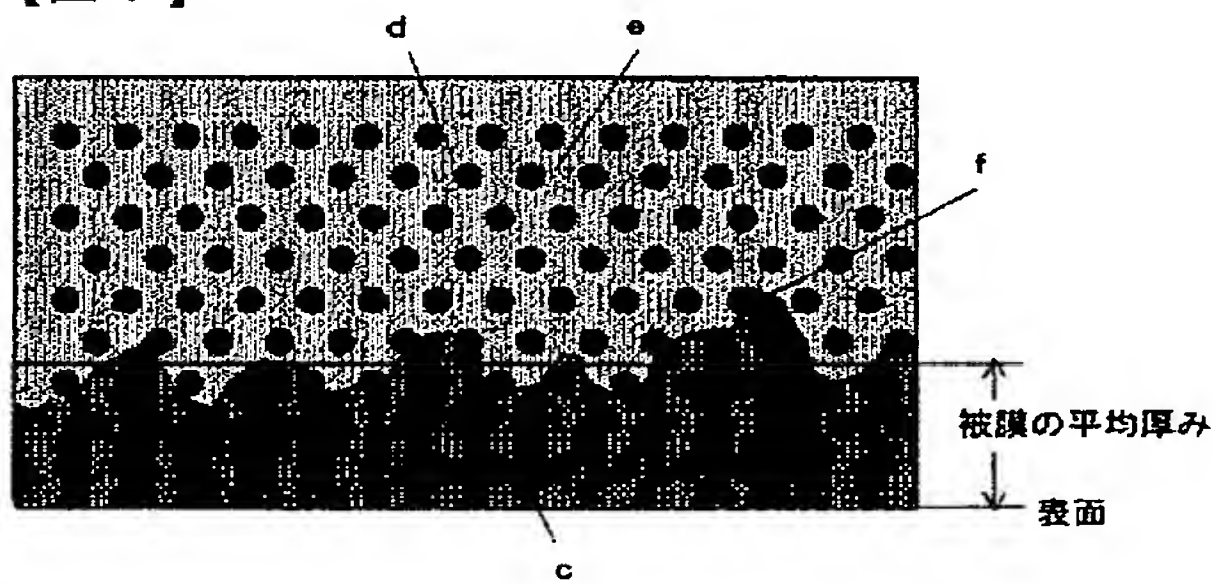
【図 6】



【図 4】



【図 7】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 101:00

F ターム (参考) 4F072 AA01 AA07 AA08 AB04 AB06 AB10 AB11 AB14 AB22 AD13  
AD14 AD16 AD20 AD21 AD23 AD44 AD45 AL11 AL16 AL17  
4F206 AA29 AB25 AD20 AH42 JA07 JB13